

3,4,6-トリフェニル-3-(2-フェニルエテニル)-3,4-ジヒドロ-1,2-ジチインの単離精製

著者	傘 孝之
雑誌名	日本歯科大学紀要．一般教育系
巻	16
ページ	115-118
発行年	1987-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000313

3,4,6-トリフェニル-3-(2-フェニルエテニル)- 3,4-ジヒドロ-1,2-ジチインの単離精製

Isolation and Purification of 3,4,6-Triphenyl-3-(2-phenylethenyl)-
3,4-dihydro-1,2-dithiin

齒 学 部 傘 孝 之

Takayuki KARAKASA : Chemical Laboratory, The Nippon Dental University,
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

(1985年11月28日 受理)

α, β -不飽和チオケトンについては多くの報告があり、それ等の結果から β -一位にアミノ基のようなチオカルボニル基を安定化する置換基がついた場合¹⁾あるいは立体障害²⁾があるときのみ単量体として、それ以外の場合は二量体として存在することが知られている。二量体には、1,3-dithiin 型、1,2-dithiin 型および 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型の3種類の構造異性体がある。脂肪族 α, β -不飽和チオケトンの場合には、低温下では 1,3-dithiin 型であるが高温になると 1,2-dithiin 型に異性化することが知られている。³⁾他方、芳香族 α, β -不飽和チオケトンの場合には 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型二量体⁴⁾となることが報告されている。我々は前報で β -一位にフェニルチオ基を導入した芳香族 α, β -不飽和チオケトンの合成をおこない、それが室温では 1,2-dithiin 型二量体となり、更に高温では 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型二量体へ異性化することを見いだした。⁵⁾一方、これら二量体が生成する速度は分子軌道の計算から 1,3-dithiin > 1,2-dithiin > 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型であることが報告されている。^{3b)}以上の事実より、我々はこれ等の二量体は熱力学的に 1,3-dithiin < 1,2-dithiin < 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型の順に安定になるものと推定した。

以上の結果および推論から、我々は芳香族 α, β -不飽和チオケトンであるチオカルコンも最初 1,3- 又は 1,2-dithiin 型の二量体を生成し、その後熱力学的に安定な 3,4-dihydro

-2H-thiopyran 型二量体に異性化するものと考えた。チオカルコン二量体は溶液中においては 1,2-dithiin 型として存在していることが $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認されている。⁶⁾そこで、その単離はされていないチオカルコンの 1,3- または 1,2-dithiin 型二量体の単離を試みた。その結果 1,2-dithiin 型のチオカルコン二量体を単離することに成功し、この二量体は結晶状態では安定であるが溶液中では室温で容易に 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型二量体に異性化することを見いだした。

以前我々はカルコンを二硫化炭素溶媒中、トリエチルアミン存在化五二硫化リンと反応させ、2,4,6-triphenyl-3-thiobenzoyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran を得たことを報告した。^{4b)}一方、1,2-dithiin 型二量体は塩基性条件化では不安定であることがわかっている。⁵⁾従って、この条件下では 1,2-あるいは 1,3-Dithiin 型二量体が生成しても、安定に存在しないものと予想される。そこで、まずカルコンと五二硫化リンを二硫化炭素溶媒中で反応させたところ、相当するチオン二量体は得られずにチオンとケトンの混合二量体 (2) が得られた。そこでチオン化剤を五二硫化リンより強い Lawesson 試薬に代え、窒素雰囲気下 6 時間加熱還流した。反応溶液は、黄色から緑黄色に変化し、TLC スポットからはカルコンのスポットはほとんど消失し、thiopyran 型二量体の青いスポットと無色のスポットが現われた。この無色のスポットは加熱により緑色に変化した。この成分をフロッリジールカラムクロマトグラフィーにより分離し、濃縮すると青いオイルが得られた。こ

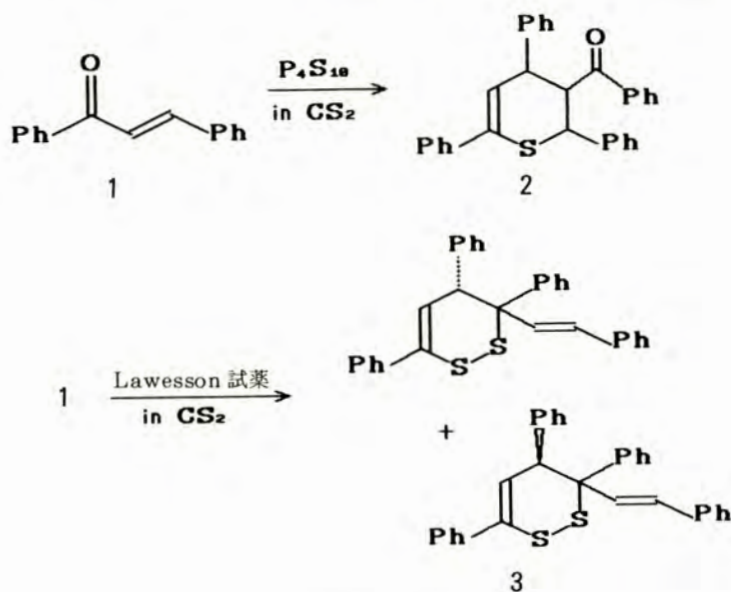


図 1

のオイルに少量のジエチルエーテルを加えると無色の結晶が析出した。この無色の結晶は、IR スペクトルにおいてカルボニル領域での吸収がなかったこと、Mass スペクトルで 448 にチオカルコン二量体に相当する親ピークが観測されたことよりチオカルボニル基を有しない二量体と推定された。更に $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて δ 3.98, 4.45, 5.93, 6.22, 6.33, 6.36, 6.45, および 6.62 にそれぞれ 0.5H 分の 8 種の吸収が観測された。以上の事実よりこの白色結晶は、2 種の異性体の混合物であることが示された。この混合物は種々の溶媒による TLC によってもスポットが分離しないことから、おたがいに非常に類似した構造を持つことが推定された。従って、1,2-dithiin 型二量体と 1,3-dithiin 型二量体の混合物である可能性は除外され、それらいずれかのエピマー異性体混合物と推定された。更に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのケミカルシフト値が類似の 1,2-dithiin 化合物と非常に良い一致を示したことから、この混合物は 1,2-dithiin 型二量体の等量エピマー混合物であると決定した。またこの化合物は、ベンゼンやクロロホルム中、室温で徐々に 3,4-dihydro-2H-thiopyran 型二量体に異性化することが分った。

実 験

すべての融点は未補正である。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは日本電子製 JEOL JNM PMX-60SI を使い、TMS を内部基準として CDCl_3 中で測定した。マスマスペクトルは日本電子製 JEOL JMS-DX300 を用いて測定した。

2,4,6-Triphenyl-3-benzoyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (2)

カルコン 2.3g と五二硫化リン 2.3g を 20ml の二硫化炭素溶媒中、窒素雰囲気下、4.5 時間加熱還流した。反応混合物を口過後減圧濃縮し、エタノールで再結晶した。さらに、この化合物を二硫化炭素-ヘキサン溶媒で再結晶し、無色の結晶を得た。

収率 20% : mp 182–186°C (文献値 187.5–188.5°C)⁷⁾ : IR (KBr) 1695cm^{-1} (C=O) : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 4.18 (dd, $J=5.6, 4.0\text{Hz}$, 1H), 4.60 (dd, $J=11.2, 4.0\text{Hz}$, 1H), 4.85 (d, $J=11.2\text{Hz}$, 1H), 9.27 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 6.83–7.90 (m, 20H)

3,4,6-Triphenyl-3(2-phenylethenyl)-3,4-dihydro-1,2-dithiin (3)

カルコン 1.0g と Lawesson 試薬 2.0g に 50ml の二硫化炭素を加えて、窒素雰囲気下で 6 時間加熱還流した。反応溶液は黄色から緑色に変色した。反応溶液を 500cm³ のドライフロリジールカラムにあげ、ベンゼン-ヘキサン=1:1 で溶出した。緑色の溶出液を集めて濃縮後、再びベンゼン-ヘキサン=1:1 のフロリジールカラムにより無色のトップ成分を集めた。減圧濃縮すると緑色の粘着液が残り、これに少量のエーテルを加えると白

色固体が析出した。この結晶をさらに室温で少量のベンゼンに溶し、その中に約50倍量のエタノールを加えて冷蔵庫中で一晩放置すると無色針状結晶が得られた。

収率 22%: mp 121–122°C: MS(FD)m/z 448 (M⁺), 416, 325, 224: ¹H-NMR(CDCl₃) δ 3.98(d, J=5.6Hz, 0.5H), 4.45(d, J=4.8Hz, 0.5H), 5.93(d, J=16.0Hz, 0.5H), 6.22(d, J=16.0Hz, 0.5H) 6.33(d, J=5.6Hz, 0.5H), 6.36(d, J=4.8Hz, 0.5H), 6.45(d, J=16.0Hz, 0.5H), 6.62(d, J=16.0Hz, 0.5H), 6.89–7.57 (m, 20H)

謝 辞

本研究を行うに当り、種々の適切なるご指導を賜りました薩摩林 貞美教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Quiniou, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 1(1981): V. A. Usov and M. G. Voronkov, *Sulfur Reports*, **2**, 39 (1982) とその引用文献: R. Okazaki, K. Okawa, and N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 843 (1971): R. Okazaki, F. Ishii, K. Ozawa, and N. Inamoto, *Chem. Lett.* 9 (1972): F. Ishii, K. Okawa, and N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Perkin* **1**, 270 (1975).
- 2) D. C. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, **13**, 268 (1936): D. A. Winkler and S. A. Ballard, *U. S. Patent* 2443811 (1948): R. Bourdon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3739 (1958): P. Metzner and J. Vialle, *ibid*, 3739 (1970): P. Metzner, *ibid*, 3138 (1972): M. A-F. Elkaschef, P. M. E. Abdel Megeid, and A. A. Elbarbary, *Tetrahedron*, **30**, 4113 (1974).
- 3) a) P. Beslin, D. Lagain, and J. Vialle, *Tetrahedron Lett.*, 2677 (1979).
b) P. Beslin, D. Lagain, J. Vialle, and C. Monot, *Tetrahedron*, **37**, 3839 (1981).
- 4) a) J. P. Pradere, G. Bouet, and H. Quiniou, *Tetrahedron Lett.*, 3471 (1972).
b) T. Karakasa and S. Motoki, *J. Org. Chem.*, **43**, 4147 (1978).
- 5) T. Karakasa, S. Satsumabayashi, and S. Motoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 335 (1986).
- 6) J-P. Guemas and H. Quiniou, *Sulfur Lett.*, **2**, 121, (1984).
- 7) T. Karakasa and S. Motoki, *J. Org. Chem.*, **44**, 4151 (1979).